



TITLE:

溶液および界面の振動分光学：赤外分光法によるNafion 膜中に存在する水分子の水和構造の解明

AUTHOR(S):

下赤, 卓史

CITATION:

下赤, 卓史. 溶液および界面の振動分光学：赤外分光法によるNafion 膜中に存在する水分子の水和構造の解明. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2014, 2013: 22-23

ISSUE DATE:

2014-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/186406>

RIGHT:

溶液および界面の振動分光学

Vibrational Spectroscopic Study of Solution and Surface Chemistry

—赤外分光法による Nafion 膜中に存在する水分子の水和構造の解明—

京都大学化学研究所 分子環境解析化学領域 下赤卓史

背景と目的

Nafion は吸湿性が高く、スルホン基が容易にアニオン化し、対イオンとして生成するヒドロニウムイオンによって、高いプロトン伝導性を示すことから、固体燃料電池の材料として広く用いられている。我々は以前、Nafion 膜中の水を NMR で調べ、水分量に依存した、運動性の異なる 3 種類の水の存在を明らかにし、バルク水の他に Nafion に強く吸着した 2 種類の水分子が存在することを示した^[1]。今回、これらの水和構造を明らかにするため、Nafion の脱水和過程を赤外分光法で調べ、量子化学計算による振動バンドの帰属から膜中の水和構造を解明した。

実験・計算

温度可変の透過型セルに Nafion 膜を固定し、赤外スペクトルを測定した。測定は 25 °C および、60 °C から 140 °C まで 20 °C 間隔で測定した。また各温度で、スペクトル変化のない平衡状態に達するまで約 10 分間隔で測定した。量子化学計算は密度汎関数法 (B3LYP) により、基底関数 6-31++G(d,p) を用いて、ペンタフルオロエタンスルホン酸 (PFES) の構造最適化と基準振動計算を行い、得られた振動数は 0.9613 のスケール因子を乗じて、赤外スペクトルと比較した。

結果と考察

OH 伸縮振動 (ν_{OH}) バンドと OH 変角振動 (δ_{OH}) バンドから、25 °C ではスルホン酸イオンとヒドロニウムイオンの他に、バルク水が含まれていた。バルク水は 60 °C でほぼすべてが脱離し、80 °C では平衡状態に達するまで、ヒドロニウムイオンに水和していた水分子の脱離が起こった。一方、この温度領域までは、指紋領域に大きな変化が見られなかった。

Fig. 1 に 60 °C から 140 °C における平衡状態で測定した Nafion の赤外スペクトルを示す。100 °C 以上では ν_{OH} のバンド強度が単調に減少し、新たに 1414 cm^{-1} と 906 cm^{-1} にバンドが現れ、140 °C まで

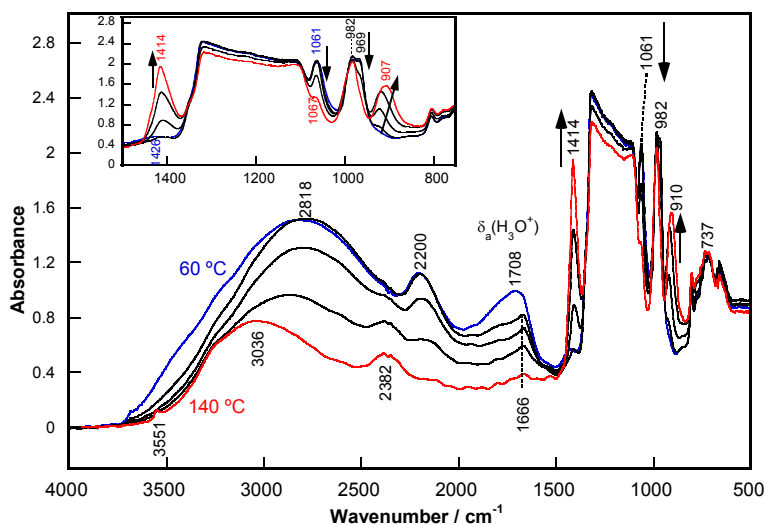


Fig. 1. 60 °C から 140 °C における平衡状態で測定した Nafion の赤外スペクトル 挿入図は指紋領域の拡大図

バンド強度が増加した。これらのバンドの変化は、スルホン酸イオンとヒドロニウムイオンが、縮合・脱水し中性のスルホニル基へ変化するモデルで説明されてきたが^[2,3]、それぞれのバンドの詳細な帰属は明らかではなかったため、PFES をモデル分子として、量子化学計算による帰属を行った。Fig. 2(a)は、60 °C と 140 °C における平衡状態の赤外スペクトルの指紋領域を拡大したもので、Fig. 2(b)は計算で得られたスペクトルである。140 °C で観測されている、加熱により増加した二つのバンドは、Fig. 2(b)の(i)中性の無水和 PFES では説明できず、(ii)スルホニル基に水分子が 1 水和した環状体 (Fig. 3) でうまく説明できることがわかった。このことから、水和したヒドロニウムイオンから水が脱離し、スルホン酸イオンを中性化するが、以前のモデルで考えられていた、無水和物は生成しないことがわかった。この環状体中の水分子は、以前の NMR 測定により存在が示唆された、運動性の極めて低い水分子をうまく説明し^[1]、高温でも脱離しないことがわかった。

文献

- [1] C. Wakai et al. *Anal. Chem.* **85**, 7581 (2013).
- [2] S. Morita et al. *J. Mol. Structure* **974**, 56 (2010).
- [3] R. Buzzoni et al. *J. Phys. Chem.* **99**, 11937 (1995).

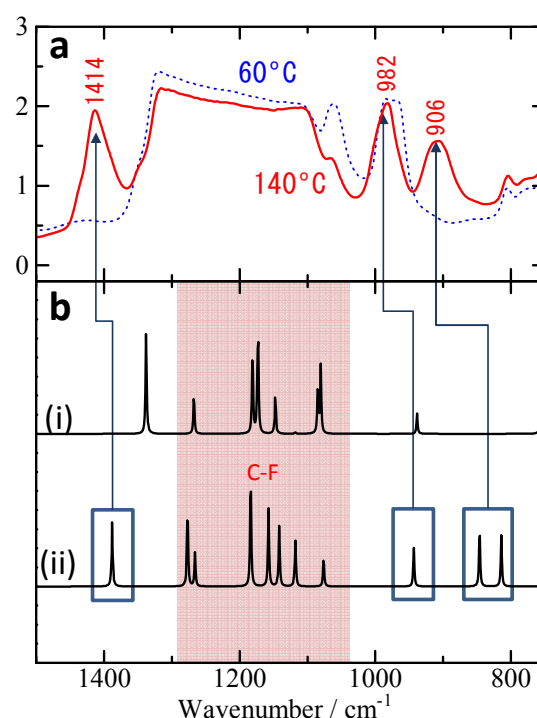


Fig. 2. (a) 60 °C と 140 °C における平衡状態での赤外スペクトル (b)量子化学計算により得られた、(i) PFES と(ii)PFES の 1 水和環状体の計算スペクトル

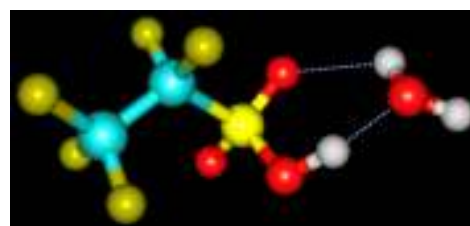


Fig. 3. PFES の 1 水和環状体の最適化構造